

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年11月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-347999

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-347999 ]

出 願 人

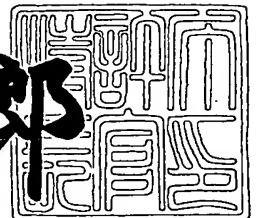
Applicant(s):

ブリヂストンスポーツ株式会社

2003年 6月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3044784

【書類名】 特許願

【整理番号】 14553

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 A63B 37/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

【氏名】 佐々木 広人

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

【氏名】 樋口 博士

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

【氏名】 片岡 信幸

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

【氏名】 南馬 昌司

【特許出願人】

【識別番号】 592014104

【氏名又は名称】 ブリヂストンスポーツ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ワンピースゴルフボール

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シス-1, 4-結合を60重量%以上含有し、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が40以上である希土類元素系触媒を用いて合成されるポリブタジエンを60～100重量%含むゴム基材100重量部に対して、不飽和カルボン酸を10～40重量部、金属酸化物を10～60重量部及び有機過酸化物を0.9～5重量部配合してなるゴム組成物の加硫成形物からなるワンピースゴルフボール。

【請求項 2】 ポリブタジエンの分子量分布 $M_w/M_n$  ( $M_w$ : 重量平均分子量、 $M_n$ : 数平均分子量) が2.0～8.0である請求項1記載のワンピースゴルフボール。

【請求項 3】 ポリブタジエンが、Nd系触媒を用いて合成され、引き続き末端変性剤を反応させて得られる変性ポリブタジエンゴムである請求項1又は2記載のワンピースゴルフボール。

【請求項 4】 上記ポリブタジエンに加えて、第2のポリブタジエンとしてVII族の触媒を用いて合成されたポリブタジエンをゴム基材中40重量%以下の割合で含み、この第2のポリブタジエンのムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が50未満である請求項1, 2又は3記載のワンピースゴルフボール。

【請求項 5】 第2のポリブタジエンの分子量分布 $M_w/M_n$  が3.0～6.0であり、25℃における5重量%トルエン溶液の粘度が100 mPa・s以上500 mPa・s以下である請求項4記載のワンピースゴルフボール。

【請求項 6】 更に、有機硫黄化合物をゴム基材100重量部に対して0.2～5重量部含有する請求項1～5のいずれか1項記載のワンピースゴルフボール。

【請求項 7】 有機過酸化物を2種以上含み、そのうち155℃における半減期が1番短い有機過酸化物を(a)、1番長い有機過酸化物を(b)とし、(a)の半減期を $a_t$ 、(b)の半減期を $b_t$ とした場合、半減期の比 $b_t/a_t$ が7以上20以下である請求項1～6のいずれか1項記載のワンピースゴルフボール

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反発性に優れ、良好な飛び性能を与えるワンピースソリッドゴルフボールに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、ゴルフボールに対しては、優れた反発性を付与するために、ゴム基材として使用されるポリブタジエンの配合を種々改良することが行われている。

【0003】

例えば、特開昭62-89750号公報には、ゴム基材として、Ni, Co触媒を用いて合成したムーニー粘度が70~100のポリブタジエンと、ランタン系触媒で合成したムーニー粘度が30~90のポリブタジエン又はNi, Co触媒を用いて合成したムーニー粘度が20~50のポリブタジエンとを配合してなるソリッドゴルフボール用ゴム組成物が提案されている。

しかしながら、上記提案に関しては、反発性に更なる改良が求められている。

【0004】

また、特開平2-268778号公報には、VIII族触媒で合成したムーニー粘度が50未満のポリブタジエンと、ランタニド触媒で合成したムーニー粘度が50未満のポリブタジエンとを配合して形成したゴルフボールが提案されているが、得られるゴルフボールの反発性が劣るものである。

【0005】

更に、特開平11-70187号公報には、低ムーニー粘度のポリブタジエンにて中間層が形成されたマルチピースソリッドゴルフボール、特開平11-319148号公報には、Ni, Co触媒を用いて合成したムーニー粘度が50~69のポリブタジエンとランタノイド系触媒を用いて合成したムーニー粘度が20~90のポリブタジエンとを配合したゴム組成物にて形成されたソリッドゴルフボール、特開平11-164912号公報には、1, 2-ビニル結合2.0%以

下とし、重量平均分子量と数平均分子量との比 $M_w/M_n$ が3.5以下のゴム組成物にて形成されたソリッドゴルフボール、特開昭63-275356号公報には、高ムーニー粘度のポリブタジエンが配合されたゴム組成物にて形成されたゴルフボール、特開平3-151985号公報には、数平均分子量が高いポリブタジエンと低いポリブタジエンとを配合してなるゴム組成物にて形成されたゴルフボールが提案されているが、いずれの提案も反発性に満足するものとはいえない。

【0006】

なおまた、特開昭61-71070号公報には、2種の有機過酸化物を用いることが、特開昭62-112574号公報には、少量の有機過酸化物を用いることが記載されているが、反発性が十分でなく、しかも架橋時間が遅くなってしまう、生産性が大きく低下してしまうという問題を有する。

更に、特開2001-149505号～特開2001-149507号公報、特開2002-293996号公報にも提案があるが、なお反発性の点で改良の余地がある。

【0007】

【特許文献1】

特開昭58-225138号公報

【特許文献2】

特開昭62-89750号公報

【特許文献3】

特開昭62-112574号公報

【特許文献4】

特開昭63-275356号公報

【特許文献5】

特開平3-151985号公報

【特許文献6】

特開平2-268778号公報

【特許文献7】

特開平 1 1 - 7 0 1 8 7 号公報

【特許文献 8】

特開平 1 1 - 1 6 4 9 1 2 号公報

【特許文献 9】

特開平 1 1 - 3 1 9 1 4 8 号公報

【特許文献 1 0】

特開昭 6 1 - 7 1 0 7 0 号公報

【特許文献 1 1】

特開 2 0 0 1 - 1 4 9 5 0 5 号公報

【特許文献 1 2】

特開 2 0 0 1 - 1 4 9 5 0 6 号公報

【特許文献 1 3】

特開 2 0 0 1 - 1 4 9 5 0 7 号公報

【特許文献 1 4】

特開 2 0 0 2 - 2 9 3 9 9 6 号公報

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、押し出し成形性が良好であり、しかも打感が良好で、反発性に優れ、良好な飛び性能を与えるワンピースゴルフボールを提供することを目的とする。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため、鋭意検討を行った結果、シス-1, 4-結合を60重量%以上含有し、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ ) が40以上である希土類元素系触媒を用いて合成されるポリブタジエンを主材としたゴム基材を用い、このゴム基材100重量部に対して、不飽和カルボン酸を10～40重量部、金属酸化物を10～60重量部、有機過酸化物を0.9～5重量部配合したゴム組成物、好ましくはこれに有機硫黄化合物を0.1～5重量部、無機充填剤を5～80重量部配合し、かつ2種以上の有機過酸化物を、そのうち1

55℃における半減期が一番短い有機過酸化物を(a)、一番長い有機過酸化物を(b)とし、(a)の半減期を $a_t$ 、(b)の半減期を $b_t$ とした場合、半減期の比 $b_t/a_t$ が7以上20以下であるように配合したゴム組成物の加硫成形物を構成要素とすることにより、押し出し成形性が良好であり、打感も良好で、しかも反発性の良好なワンピースソリッドゴルフボールが得られることを知見した。

【0010】

従って、本発明は下記ワンピースゴルフボールを提供する。

請求項1：

シス-1,4-結合を60重量%以上含有し、ムーニー粘度( $ML_{1+4}(100^\circ C)$ )が40以上である希土類元素系触媒を用いて合成されるポリブタジエンを60~100重量%含むゴム基材100重量部に対して、不飽和カルボン酸を10~40重量部、金属酸化物を10~60重量部及び有機過酸化物を0.9~5重量部配合してなるゴム組成物の加硫成形物からなるワンピースゴルフボール

請求項2：

ポリブタジエンの分子量分布 $M_w/M_n$ ( $M_w$ ：重量平均分子量、 $M_n$ ：数平均分子量)が2.0~8.0である請求項1記載のワンピースゴルフボール、

請求項3：

ポリブタジエンが、Nd系触媒を用いて合成され、引き続き末端変性剤を反応させて得られる変性ポリブタジエンゴムである請求項1又は2記載のワンピースゴルフボール、

請求項4：

上記ポリブタジエンに加えて、第2のポリブタジエンとしてVIII族の触媒を用いて合成されたポリブタジエンをゴム基材中40重量%以下の割合で含み、この第2のポリブタジエンのムーニー粘度( $ML_{1+4}(100^\circ C)$ )が50未満である請求項1,2又は3記載のワンピースゴルフボール、

請求項5：

第2のポリブタジエンの分子量分布 $M_w/M_n$ が3.0~6.0であり、25℃における5重量%トルエン溶液の粘度が100mPa・s以上500mPa・



s 以下である請求項 4 記載のワンピースゴルフボール、

請求項 6 :

更に、有機硫黄化合物をゴム基材 1 0 0 重量部に対して 0. 2 ~ 5 重量部含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のワンピースゴルフボール、

請求項 7 :

有機過酸化物を 2 種以上含み、そのうち 1 5 5 ℃における半減期が 1 番短い有機過酸化物を (a)、1 番長い有機過酸化物を (b) とし、(a) の半減期を  $a_t$ 、(b) の半減期を  $b_t$  とした場合、半減期の比  $b_t / a_t$  が 7 以上 2 0 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のワンピースゴルフボール。

【0 0 1 1】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のゴルフボールは、

(A) シスー 1, 4 - 結合を 6 0 重量%以上含有し、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (1 0 0 ℃)) が 4 0 以上である希土類元素系触媒を用いて合成されるポリブタジエンを 6 0 ~ 1 0 0 重量%含むゴム基材、

(B) 不飽和カルボン酸、

(C) 金属酸化物、

(D) 有機過酸化物、

好ましくは、更に

(E) 有機硫黄化合物、

(F) 無機充填剤

を含有するゴム組成物の加硫成形物を構成要素とするものである。

【0 0 1 2】

ここで、まず、上記 (A) 成分のポリブタジエンは、シスー 1, 4 - 結合を 6 0 % (重量%、以下同じ) 以上、好ましくは 8 0 % 以上、更に好ましくは 9 0 % 以上、最も好ましくは 9 5 % 以上有するものであることが必要である。シスー 1, 4 - 結合が少なすぎると反発性が低下する。

また、1, 2 - ビニル結合の含有量が 2 % 以下、より好ましくは 1. 7 % 以下、更に好ましくは 1. 5 % 以下であることが好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

上記ポリブタジエンは、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  ( $100^{\circ}C$ )) が、40以上、好ましくは50以上、更に好ましくは52以上、最も好ましくは54以上、上限として140以下、好ましくは120以下、更に好ましくは100以下、最も好ましくは80以下であることが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

なお、本発明でいうムーニー粘度とは、いずれも回転可塑性計の1種であるムーニー粘度計で測定される工業的な粘度の指標 (J I S K 6 3 0 0) であり、単位記号として  $ML_{1+4}$  ( $100^{\circ}C$ ) を用いる。また、Mはムーニー粘度、Lは大ロータ (L型)、1+4は予備加熱時間1分間、ロータの回転時間は4分間を示し、 $100^{\circ}C$ の条件下にて測定したことを示す。

## 【 0 0 1 5 】

本発明で用いるポリブタジエンは、希土類元素系触媒で合成されたものであることが必要で、希土類元素系触媒としては、公知のものを使用することができる。

## 【 0 0 1 6 】

例えば、ランタン系列希土類元素化合物、有機アルミニウム化合物、アルモキサン、ハロゲン含有化合物、更に、必要に応じルイス塩基の組み合わせよりなる触媒を挙げることができる。

## 【 0 0 1 7 】

上記ランタン系列希土類元素化合物としては、原子番号57～71の金属ハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコラート、チオアルコラート、アミド等を挙げることができる。

## 【 0 0 1 8 】

上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、 $AlR^1R^2R^3$  (ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素又は炭素数1～8の炭化水素残基を表す) で示されるものを用いることができる。

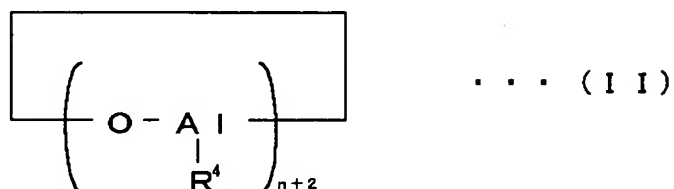
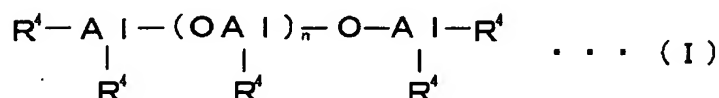
## 【 0 0 1 9 】

上記アルモキサンは、下記式 (I) 又は下記式 (II) で示される構造を有す

る化合物を好適に挙げることができる。この場合、ファインケミカル、23、(9)、5(1994)、J. Am. Chem. Soc., 115, 4971(1993)、J. Am. Chem. Soc., 117, 6465(1995)で示されるアルモキサンの会合体でもよい。

【0020】

【化1】



(式中、 $R^1$ は、炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、 $n$ は2以上の整数である。)

【0021】

ハロゲン含有化合物としては、 $AlX_nR_{3-n}$ (ここで、 $X$ はハロゲンを示し、 $R$ は、炭素数が1～20の炭化水素残基であり、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基であり、 $n$ は、1、1.5、2又は3を示す)で示されるアルミニウムハライド、 $Me_3SrCl$ 、 $Me_2SrCl_2$ 、 $MeSrHCl_2$ 、 $MeSrCl_3$ などのストロンチウムハライド、その他、四塩化ケイ素、四塩化スズ、四塩化チタンなどの金属ハライド等が用いられる。

【0022】

ルイス塩基は、ランタン系列希土類元素化合物を錯化するのに用いることができ、例えば、アセチルアセトン、ケトンアルコールなどを挙げることができる。

【0023】

本発明においては、特に、ランタン系列希土類元素化合物としてネオジウム化合物を用いたネオジウム系触媒の使用が、1,4-シス結合が高含量、1,2-ビニル結合が低含量のポリブタジエンゴムを優れた重合活性で得られるので好ましく、これらの希土類元素系触媒の具体例は、特開平11-35633号公報に

記載されているものを好適に挙げることができる。

【0024】

また、ランタン系列希土類元素化合物を用いた希土類元素系触媒の存在下でブタジエンを重合させる場合、シス含量及び $M_w/M_n$ を上記範囲とするために、ブタジエン／ランタン系列希土類元素化合物は、モル比で1,000～200万、特に5,000～100万とすることが好ましく、また、 $AlR^1R^2R^3$ ／ランタン系列希土類元素化合物は、モル比で1～1,000、特に3～500とすることが好ましい。更に、ハロゲン化合物／ランタン系列希土類元素化合物は、モル比で0.1～30、特に0.2～15であることが好ましい。ルイス塩基／ランタン系列希土類元素化合物は、モル比で0～30、特に1～10とすることが好ましい。重合にあたっては、溶媒を使用しても、溶媒を使用せずにバルク重合或いは気相重合してもよい。重合温度は、通常、 $-30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 100^\circ\text{C}$ である。

【0025】

希土類元素系触媒の存在下でブタジエンを重合させる場合、溶媒を使用しても、溶媒を使用せずにバルク重合或いは気相重合してもよく、重合温度は通常 $-30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 100^\circ\text{C}$ とすることができる。

【0026】

本発明の(A)成分のポリブタジエンは、上記の希土類元素系触媒による重合に引き続き、ポリマーの活性末端に末端変性剤を反応させることにより得られるものであってもよい。

【0027】

変性ポリブタジエンゴムは、上記の重合に引き続き、下記①～⑦に記載した末端変性剤を使用することができる。

①ポリマーの活性末端にアルコキシシリル基を持つ化合物を反応させることにより得られる。アルコキシシリル基を持つ化合物としては、エポキシ基又はイソシアネート基を分子内に少なくとも1個有するアルコキシシラン化合物が好適に使用される。具体例としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシジルオキシ

プロピル) メチルジメトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル) メチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) トリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) トリエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) メチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの縮合物、(3-グリシジルオキシプロピル) メチルジメトキシシランの縮合物などのエポキシ基含有アルコキシシラン; 3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、(3-イソシアナートプロピル) メチルジメトキシシラン、(3-イソシアナートプロピル) メチルジエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシランの縮合物、(3-イソシアナートプロピル) メチルジメトキシシランの縮合物などのイソシアナート基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。

## 【0028】

また、上記アルコキシシリル基を持つ化合物を活性末端に反応させる際、反応を促進させるためにルイス酸を添加することもできる。ルイス酸が触媒としてカップリング反応を促進させ、変性ポリマーのコールドフローが改良され貯蔵安定性がよくなる。ルイス酸の具体例としては、ジアルキルスズジアルキルマレート、ジアルキルスズジカルボキシレート、アルミニウムトリアルコキシドなどが挙げられる。

## 【0029】

②  $R_n^5 M' X_{4-n}$ 、 $M' X_4$ 、 $M' X_3$ 、 $R_n^5 M' (-R^6-COOR^7)_{4-n}$  又は  $R_n^5 M' (-R^6-COOR^7)_{4-n}$  (式中、 $R^5$  及び  $R^6$  は、同一でも異なってもよく、炭素数 1~20 の炭素原子を含む炭化水素基、 $R^7$  は炭素数 1~20 の炭素原子を含む炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基又はエステル基を含んでもよく、 $M'$  はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子又はリン原子、 $X$  はハロゲン原子、 $n$  は 0~3 の整数を示す) に対応するハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物又は有機金属化合物、

③ 分子中に、 $Y=C=Z$  結合 (式中、 $Y$  は炭素原子、酸素原子、チッ素原子又はイオウ原子、 $Z$  は酸素原子、チッ素原子又はイオウ原子を示す) を含有するヘテ

ロクムレン化合物、

④分子中に下記結合を含有するヘテロ3員環化合物、

【化2】

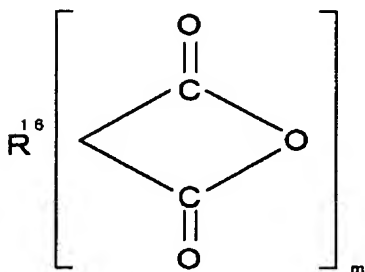


(式中、Yは、酸素原子、チッ素原子又はイオウ原子を示す。)

⑤ハロゲン化イソシアノ化合物、

⑥  $R^8 - (COOH)_m$ 、 $R^9 (COX)_m$ 、 $R^{10} - (COO - R^{11})_m$ 、 $R^{12} - OCOO - R^{13}$ 、 $R^{14} - (COOCO - R^{15})_m$ 、又は下記式で示されるカルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物又は酸無水物

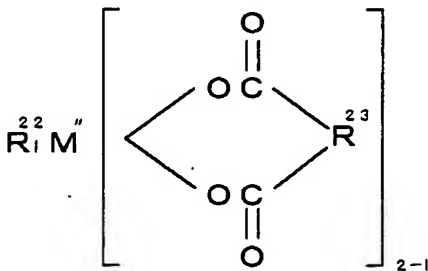
【化3】



(式中、 $R^8 \sim R^{16}$ は、同一でも異なってもよく、炭素数1～50の炭素原子を含む炭化水素基、Xはハロゲン原子、mは1～5の整数を示す。)

⑦  $R^{17}_1 M'' (OCOR^{18})_{4-1}$ 、 $R^{19}_1 M'' (OCO - R^{20} - COOR^{21})_4$ 、又は下記式で示されるカルボン酸の金属塩

【化4】



(式中、 $R^{17} \sim R^{23}$ は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20の炭素原

子を含む炭化水素基、M'' はスズ原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子、1 は 0 ～ 3 の整数を示す。) 等を挙げることができる。

## 【 0 0 3 0 】

以上に示される末端変性剤の具体例及び反応させる方法は、例えば、特開平 1 1 - 3 5 6 3 3 号公報、特開平 7 - 2 6 8 1 3 2 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 9 3 9 9 6 号公報等に記載されているもの及び方法を挙げることができる。

## 【 0 0 3 1 】

本発明において、上記ポリブタジエンとしては、分子量分布  $M_w/M_n$  ( $M_w$  : 重量平均分子量、 $M_n$  : 数平均分子量) が、2. 0 以上、好ましくは 2. 2 以上、更に好ましくは 2. 4 以上、最も好ましくは 2. 6 以上であり、上限としては 8. 0 以下、好ましくは 7. 5 以下、更に好ましくは 4. 0 以下、最も好ましくは 3. 4 以下であることが好ましく、 $M_w/M_n$  が小さすぎると作業性が低下し、大きすぎると反発性が低下する場合がある。

## 【 0 0 3 2 】

本発明は、上記ポリブタジエンを主材としたゴム基材を用いるものであるが、この場合、この主材のポリブタジエンはゴム基材中、6 0 % 以上、好ましくは 7 0 % 以上、更に好ましくは 8 0 % 以上、最も好ましくは 8 5 % 以上であることがよい。また、ゴム基材の 1 0 0 % が上記ポリブタジエンであってもよく、9 5 % 以下、場合によったら 9 0 % 以下の含有量とし得る。

## 【 0 0 3 3 】

なお、上記ポリブタジエン以外のゴム成分としては、上記ポリブタジエン以外のポリブタジエン、例えば V I I I 族金属化合物触媒を用いて得られたポリブタジエン、その他のジエンゴム、例えばスチレンブタジエンゴム、天然ゴム、イソプレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム等が挙げられる。

## 【 0 0 3 4 】

この場合、上記ポリブタジエン以外のゴム成分のうちでは、V I I I 族の触媒を用いて合成され、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}(100^\circ C)$ ) が 5 0 未満、その 2 5  $^\circ C$  における 5 重量%トルエン溶液の粘度  $\eta$  が 2 0 0 mPa · s 以上、4 0 0 mPa · s 以下である第 2 のポリブタジエンを使用することが、高い反発性、良好

な作業性を得ることができる点から好ましい。

#### 【0035】

上記ⅤⅠⅠⅠ族触媒として、具体的には、下記のニッケル系触媒、コバルト系触媒を挙げることができる。

ここで、ニッケル系触媒としては、例えば、ニッケルケイソウ土のような1成分系、ラネーニッケル／四塩化チタンのような2成分系、ニッケル化合物／有機金属／三フッ化ホウ素エーテラートのような3成分系のもの等を挙げることができる。なお、ニッケル化合物としては、担体付還元ニッケル、ラネーニッケル、酸化ニッケル、カルボン酸ニッケル、有機ニッケル錯塩などが用いられる。また、有機金属としては、トリエチルアルミニウム、トリーn-プロピルアルミニウム、トリーn-ヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、1,4-ジリチウムブタン等のアルキルリチウム、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等のジアルキル亜鉛等を挙げることができる。

#### 【0036】

また、コバルト系触媒としては、コバルト及びその化合物として、ラネーコバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト、酸化コバルト、硫酸コバルト、炭酸コバルト、リン酸コバルト、フタル酸コバルト、コバルトカルボニル、コバルトアセチルアセトネート、コバルトジエチルジチオカルバメート、コバルトアニリニウムナイトライト、コバルトジニトロシルクロリド等を挙げることができ、特にこれらの化合物とジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド、トリエチルアルミニウム、トリーn-プロピルアルミニウム、トリーn-ヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルミニウムアルキルセスキクロリド、塩化アルミニウム等との組み合わせを好適に挙げることができる。

#### 【0037】

上記ⅤⅠⅠⅠ族系触媒、特にニッケル系触媒又はコバルト系触媒を用いて重合する場合は、通常、溶剤、ブタジエンモノマーと併せて連続的に反応機にチャー



ジさせ、例えば、反応温度を5～60℃、反応圧力を大気圧から70数気圧の範囲で適宜選択して、上記ムーニー粘度のものが得られるように操作する方法を挙げることができる。

## 【0038】

この場合、第2のポリブタジエンの分子量分布 $M_w/M_n$ （重量平均分子量／（数平均分子量）が3.0以上、好ましくは3.3以上、より好ましくは3.6以上、更に好ましくは3.9以上で、6.0以下、好ましくは5.5以下、より好ましくは5.0以下、更に好ましくは4.5以下であることが作業性を低下させずに反発性を維持する点で好ましい。

## 【0039】

上記第2のポリブタジエンのムーニー粘度は、50未満であり、好ましくは48以下、より好ましくは46以下、更に好ましくは45以下である。この場合、ムーニー粘度の下限としては、10以上、より好ましくは20以上、更に好ましくは25以上、最も好ましくは30以上であることが好ましい。

また、第2のポリブタジエンの25℃における5重量%トルエン溶液の粘度 $\eta$ が100mPa・s以上、より好ましくは120mPa・s以上、更に好ましくは140mPa・s以上、特に好ましくは160mPa・s以上、最も好ましくは200mPa・s以上で、500mPa・s以下、より好ましくは450mPa・s以下、更に好ましくは400mPa・s以下、特に好ましくは350mPa・s以下、最も好ましいのは300mPa・s以下であることが好ましい。

## 【0040】

なお、本発明でいう25℃における5%トルエン溶液の粘度 $\eta$ （mPa・s）とは、測定対象のポリブタジエン2.28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計構成用標準液（JIS Z8809）を用いて、所定の粘度計により25℃の条件下で測定した値のことをいうものとする。

## 【0041】

上記第2のポリブタジエンの配合量は、ゴム基材中、0%以上、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上で、40%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下、最も好ましくは15%以下とすることが好ましい

【 0 0 4 2 】

次に、(B)成分の不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられ、特にアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

【 0 0 4 3 】

上記(B)成分の不飽和カルボン酸の配合量は、上記(A)成分のゴム基材100部(重量部、以下同じ)に対し、10部以上、より好ましくは15部以上、更に好ましくは20部以上であり、40部以下、より好ましくは35部以下、更に好ましくは33部以下、特に好ましくは30部以下、最も好ましくは27部以下とすることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

(C)成分の金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタンが好ましい。

【 0 0 4 5 】

上記(C)成分の金属酸化物の配合量は、上記(A)成分のゴム基材100部に対し、10部以上、より好ましくは15部以上、更に好ましくは20部以上であり、60部以下、より好ましくは50部以下、更に好ましくは45部以下、特に好ましくは40部以下、最も好ましくは30部以下とすることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

(D)成分の有機酸化物としては、公知のものを使用することができる。有機過酸化物として具体的には、ジクミルパーオキシド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。これら有機過酸化物は市販品を用いることができ、例えば、パークミルD(日本油脂社製)、パーヘキサ3M(日本油脂社製)、Luperc 231XL(アトケム社製)等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

ここで、有機過酸化物としては、単独でも2種以上を組み合わせてもよいが、特に反発性の点で2種以上を使用することが好ましい。この場合、155℃にお

ける半減期が一番短い有機過酸化物を (a)、155℃における半減期が一番長い有機過酸化物を (b) とし、(a) の半減期を  $a_t$ 、(b) の半減期を  $b_t$  とした場合、半減期の比  $b_t/a_t$  が 7 以上、好ましくは 8 以上、より好ましくは 9 以上、更に好ましくは 10 以上で、20 以下、より好ましくは 18 以下、更に好ましくは 16 以下である。2 種以上の有機過酸化物を用いても、上記範囲を逸脱した場合、反発性、コンプレッション、耐久性に劣ってしまう。

## 【0048】

この場合、(a) の 155℃における半減期  $a_t$  は、5 秒以上、より好ましくは 10 秒以上、更に好ましくは 15 秒以上で、120 秒以下、より好ましくは 90 秒以下、更に好ましくは 60 秒以下であることが好ましく、(b) の 155℃における半減期  $b_t$  は、300 秒以上、より好ましくは 360 秒以上、更に好ましくは 420 秒以上で、800 秒以下、より好ましくは 700 秒以下、更に好ましくは 600 秒以下であることが好ましい。

## 【0049】

この場合、上記 (a) 成分の有機過酸化物としては、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンが好ましく、(b) 成分の有機過酸化物としては、ジクミルパーオキサイドが好ましい。

## 【0050】

また、上記有機過酸化物の総配合量は、上記 (A) 成分のゴム基材 100 部に対して 0.9 部以上、好ましくは 0.95 部以上、より好ましくは 1 部以上、更に好ましくは 1.05 部以上であり、5 部以下、好ましくは 4 部以下、より好ましくは 3 部以下、更に好ましくは 2 部以下、最も好ましくは 1.5 部以下である。配合量が少なすぎると、架橋に要する時間が長くなり、生産性の低下が大きく、コンプレッションも大きく低下してしまう。配合量が多すぎると、反発性、耐久性が低下してしまう。

## 【0051】

上記 (a)、(b) の 2 種以上を使用する場合、(a) 成分の添加量は、(A) 成分 100 部に対し、0.45 部以上、より好ましくは 0.6 部以上、更に好ましくは 0.8 部以上で、特に好ましくは 0.9 部以上で、2.5 部以下、より

好ましくは 2 部以下、更に好ましくは 1. 5 部以下、特に好ましくは 1. 3 部以下であることが好ましく、(b) 成分の添加量は 0. 4 5 部以上、より好ましくは 0. 6 部以上、更に好ましくは 0. 8 部以上、特に好ましくは 0. 9 部以上で、2. 5 部以下、より好ましくは 2 部以下、更に好ましくは 1. 5 部以下、特に好ましくは 1. 3 部以下であることが好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

本発明のゴム組成物には、(E) 成分として有機硫黄化合物を配合することが好ましい。

(E) 成分の有機硫黄化合物としては、例えば、チオフェノール、チオフトール、ハロゲン化チオフェノール又はそれらの金属塩が挙げられる。より具体的には、ペンタクロロチオフェノール、ペンタフルオロチオフェノール、ペンタブロモチオフェノール、パラクロロチオフェノール又はそれらの亜鉛塩、硫黄数が 2 ～ 4 のジフェニルポリスルフィド、ジベンジルポリスルフィド、ジベンゾイルポリスルフィド、ジベンゾチアゾイルポリスルフィド、ジチオベンゾイルポリスルフィド、アルキルフェニルジスルフィド類、フラン環を有する硫黄化合物類、チオフェン環を有する硫黄化合物類が挙げられるが、特に、ペンタクロロチオフェノールの亜鉛塩、ジフェニルジスルフィドを好適に用いることができる。

## 【 0 0 5 3 】

その配合量は、(A) 成分のゴム基材 1 0 0 部に対し、通常 0 部以上、より好ましくは 0. 2 部以上、更に好ましくは 0. 4 部以上、最も好ましくは 0. 7 部以上で、5 部以下、より好ましくは 4 部以下、更に好ましくは 3 部以下、最も好ましくは 2 部以下、特に好ましくは 1. 5 部以下であることが必要である。その配合量が少なすぎると、反発性を向上させる効果がなく、多すぎると、硬度が軟らかくなりすぎ、十分な反発性が得られない。

## 【 0 0 5 4 】

更に、(F) 成分として無機充填剤を配合することができる。(F) 成分の無機充填剤としては、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の酸化物以外のものが挙げられ、その配合量は (A) 成分 1 0 0 部に対し、0 部以上で、配合する場合は 5 部以上、より好ましくは 7 部以上、更に好ましくは 1 0 部以上、最も好ましくは

13部以上で、80部以下、より好ましくは65部以下、更に好ましくは50部以下、最も好ましくは40部以下とする。配合量が多すぎたり、少なすぎたりすると、適正な重量及び好適な反発性を得ることができない場合が生じる。

## 【0055】

なおまた、必要に応じ、老化防止剤を(A)成分100部に対し、0.05部以上、より好ましくは0.1部以上、更に好ましくは0.2部以上で、3部以下、より好ましくは2部以下、更に好ましくは1部以下、最も好ましくは0.5部以下を配合することができる。なお、老化防止剤としては市販品を用いることができ、例えば、ノクラックNS-6、同NS-30(大内新興化学工業(株)製)、ヨシノックス425(吉富製薬(株)製)等が挙げられる。

## 【0056】

本発明の加硫成形物は、上述したゴム組成物を、公知のワンピースソリッドゴルフボール用ゴム組成物と同様の方法で加硫・硬化させることによって得ることができる。加硫条件は、例えば、加硫温度100～200℃、加硫時間10～40分にて実施することができる。

## 【0057】

本発明において、上記加硫成形物(ワンピースゴルフボール)の硬度は、特に制限されるものではなく、断面硬度は、中心から成形物表面までが平坦であっても中心と成形物表面までに硬度差があってもいずれの場合であってもよい。

## 【0058】

また、本発明のワンピースゴルフボールは、980N(100kg)荷重負荷時のたわみ量が、通常2.0mm以上、好ましくは2.5mm以上、更に好ましくは2.8mm以上、最も好ましくは3.2mm以上、上限としては6.0mm以下、好ましくは5.5mm以下、更に好ましくは5.0mm以下、最も好ましくは4.5mm以下であることが推奨され、変形量が少なすぎると、打感が悪くなると共に、特にドライバーなどのボールに大変形が生じるロングショット時にスピンが増えすぎて飛ばなくなり、軟らかすぎると、打感が鈍くなると共に、反発が十分でなくなり飛ばなくなる上、繰り返し打撃による割れ耐久性が悪くなる場合がある。

## 【0059】

なお、上記ワンピースゴルフボールの比重は、通常0.9以上、好ましくは1.0以上、更に好ましくは1.1以上、上限として1.4以下、好ましくは1.3以下、更に好ましくは1.2以下であることが推奨される。

## 【0060】

本発明のゴルフボールは、ゴルフ規則に従うものとすることができ、直径42.67mm以上、重量45.93g以下に形成することができる。直径の上限として好ましくは44.0mm以下、更に好ましくは43.5mm以下、最も好ましくは43.0mm以下、重量の下限として好ましくは44.5g以上、特に好ましくは45.0g以上、更に好ましくは45.1g以上、最も好ましくは45.2g以上であることが推奨される。

## 【0061】

## 【発明の効果】

本発明のワンピースゴルフボールは、押し出し作業性が良好であり、しかも打感、反発性に優れたものである。

## 【0062】

## 【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

## 【0063】

## 【実施例、比較例】

表1に示すポリブタジエン（BR）を使用し、表2に示すゴム組成物を用いて、170℃で30分間の加硫により、ワンピースゴルフボールを作成した。この場合、ディンプルが形成された表面をペイントで被覆し、外径42.7mm、重量45.3gのワンピースソリッドゴルフボールを得た。

上記コアの100kg（980N）荷重たわみ量、反発性及びゴルフボールの飛び性能を下記方法により評価した。結果を表2に示す。

## 【0064】

100kg 荷重たわみ量

得られたゴルフボールに対し、100kg（980N）荷重負荷時の変形量（mm）を計測した。

#### 反発性

公認機関USGAと同タイプの初速度計で初速度を測定し、実施例、比較例については比較例1を基準にしたときの初速度の差を表した。

#### 飛び性能

打撃マシンにてドライバー（W#1, Tour Stage X500, ロフト9°、シャフトX, ブリヂストンスポーツ社製）にて、ヘッドスピード45m/s（HS45）で打撃したときの飛び性能を測定した。

#### 押し出し作業性の評価

押し出し後のスラグ肌及びスラグ形状について下記基準で評価した。

- 4 スラグ肌がきれい非常に良好
- 3 スラグ肌にややざらつきがあるが良好
- 2 スラグ肌に毛羽立ちがあるが押し出し可能
- 1 スラグの形状不良が起こり、所定量の押し出しが困難

【0065】

【表1】

種類		メーカー	触媒		シス-1,4-結合含有量 (%)	1,2-ビニル結合含有量(%)	ムーニー粘度 (ML <sub>1+4</sub> (100℃))	分子量分布 Mw/Mn	5%トルエン溶液 粘度(mPa・s)(25℃)η
BR	BR01	JSR	Ni	VIII族	96	2.5	46	4.2	150
	BR11		Ni	VIII族	96	2	43	4.4	270
	HCBN-13		Nd	希土類	96	1.3	54	3.2	475
	CNB700		Nd	希土類	96.2	1.3	43	2.8	280

【0066】

【表 2】

			実施例						比較例			
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
ニア配合(重量部)	BR	BR01			20				100			80
		BR11		20								
		HCBN-13	100	80	80		100	100		100	100	20
		CNB700				100						
	(a)パーヘキサ 3M-40(半 減期 40)	配合量					0.7					
		実質 添加量					(0.28)					
	(b)パーゲルD (半減期 480)		1	1	1	1	0.7	1	1	1	1	1
	酸化亜鉛		23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	酸化チタン		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	メタクリル酸		22	22	22	22	21	25	23	43	9	23
	ペンタクロロフェノールの亜鉛塩							1				
性能 評価	100kg 荷重 たわみ量 (mm)		2.6	2.7	2.7	2.6	2.7	2.8	2.7	1.5	5.2	2.7
	反発性 (m/s)		0.5	0.4	0.3	0.3	0.7	0.9	0.0	1.2	-2.5	0.1
	打感		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	硬すぎ	軟らか すぎ	良好
	押し出し作業性		2	4	3	2	2	2	4	2	2	4
#W1	キャリア (m)		204.0	202.5	201.9	202.1	207.2	209.5	199.4	210.6	190.0	199.9
HS45	トータル (m)		220.0	218.0	216.0	216.1	221.5	223.7	212.6	224.8	195.5	213.3

(注) パーヘキサ 3M-40 : 40%希釈品 (実質添加量は括弧内)

【0067】

比較例 1 : 低反発の Ni 系触媒を用いて重合した BR 単体のため、反発性が低い

比較例 2 : メタクリル酸が多すぎ、打感が硬い

比較例 3 : メタクリル酸が少なすぎ、反発性が低い

比較例 4 : Ni 系触媒を用いて重合した BR の添加量が少ないため、反発性が低

い



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 シス-1, 4-結合を60重量%以上含有し、ムーニー粘度（ $ML_{1+4}$ （100℃））が40以上である希土類元素系触媒を用いて合成されるポリブタジエンを60～100重量%含むゴム基材100重量部に対して、不飽和カルボン酸を10～40重量部、金属酸化物を10～60重量部及び有機過酸化物を0.9～5重量部配合してなるゴム組成物の加硫成形物からなるワンピースゴルフボール。

【効果】 本発明のワンピースゴルフボールは、押し出し作業性が良好であり、しかも打感、反発性に優れたものである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592014104]

1. 変更年月日 1997年 4月11日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都品川区南大井6丁目22番7号  
氏 名 ブリヂストンスポーツ株式会社